

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-287123

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
G08G 61/08
G02F 1/1335

(21)Application number : 06-335915

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1994

(72)Inventor : OTSUKI TOSHITAKA
SHINOHARA HIRONOBU

(30)Priority

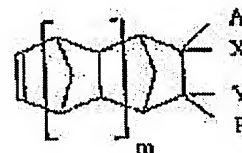
Priority number : 06 51315 Priority date : 24.02.1994 Priority country : JP

(54) LIQUID CRYSTAL SUBSTRATE AND POLARIZING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a liquid crystal substrate or polarizing film having small retardation and high uniformity, excellent heat resistance, cohesion or adhesion property with other films, tight adhesion property, and solubility with an antioxidant or the like, and excellent durability by producing the substrate or the film from monomers comprising one kind of norbornene deriv. expressed by specified formula.

CONSTITUTION: This liquid crystal substrate or polarizing film consists of a polymer material having functional groups or the polymer material with addition of water. The polymer material is obtd. by ring-opening polymn. of monomers comprising one kind of norbornene deriv. expressed by formula or copolymerizable monomers which can copolymerize with these monomers described above. In formula, A and B are hydrogen atoms or hydrocarbon groups of 1-10 carbon number, X and Y are hydrogen atoms or univalent org. groups and one of X and Y is a group showing polarity except for hydrogen atom and hydrocarbon group, m is 0 or 1. It is preferable that the variation in retardation of the obtd. liquid crystal substrate and polarizing film is small, and the variation of retardation at 633nm wavelength is preferably within +20%.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-287123

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30				
C 0 8 G 61/08	N L G			
G 0 2 F 1/1335	5 1 0			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-335915

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(31) 優先権主張番号 特願平6-51315

(32) 優先日 平6(1994)2月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 大月 敏敬

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 篠原 弘信

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 液晶基板および偏光フィルム

(57) 【要約】

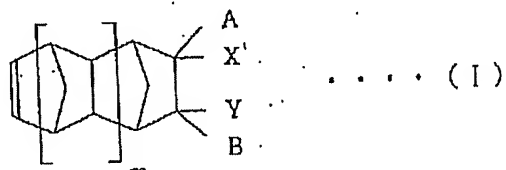
【目的】 極性基を有するノルボルネン系樹脂からなる液晶基板および偏光フィルムに関し、さらに詳しくは粘着性、接着性に優れ、レターデーションの均一性の高い液晶基板および偏光フィルムを提供する。

【構成】 ノルボルネン誘導体よりなる単量体もしくはこの単量体と共重合可能な共重合性単量体を開環重合して得られる重合体またはその水素添加物からなる液晶基板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 1 で表される少なくとも一種のノルボルネン誘導体よりなる単量体もしくはこの単量体と共重合可能な共重合性単量体を開環重合して得られる重合体またはその水素添加物からなる液晶基板。

【化 1】



(式中、A および B は水素原子または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基であり、X および Y は水素原子または一価の有機基であって、X および Y の少なくとも一つは水素原子および炭化水素基以外の極性を有する基を示し、m は 0 または 1 である。)

【請求項 2】 前記一般式 1 で表される少なくとも一種のノルボルネン誘導体よりなる単量体もしくはこの単量体と共重合可能な共重合性単量体を開環重合して得られる重合体またはその水素添加物からなる保護層を有する偏光フィルム。

【請求項 3】 23℃における飽和吸水率が 0.1 ～ 1.0 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の液晶基板および請求項 2 記載の偏光フィルム。

【請求項 4】 波長 633 nm の光で測定したときのレターデーション値のバラツキが ± 2.0 % であることを特徴とする請求項 1 記載の液晶基板および請求項 2 記載の偏光フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、極性基を有するノルボルネン系樹脂からなる液晶基板および偏光フィルムに関し、さらに詳しくは粘着性、接着性に優れ、レターデーションの均一性の高い液晶基板および偏光フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶ディスプレイは通常、液晶、液晶配向膜、液晶基板、透明電極、偏光フィルム、位相板等から構成されている。従来、液晶ディスプレイの液晶基板としては主としてガラス基板が用いられてきた。しかしながら、ガラス基板はガラスの機械強度が弱いこと、薄型化が困難であること、柔軟性に欠けるため形状の自由度がないこと、大型化が困難なこと、割れ易いため生産性に難があるという問題点があった。また、最近液晶ディスプレイの小型、軽量化に対する要望が強い。そこで、ガラスに代わって透明樹脂が用いられるようになってきた。透明樹脂としてはポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂が用いられているが、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂は複屈折が大

きく、アクリル系樹脂は耐熱性及び耐湿性が不足しているという問題点があった。そのため、これらの樹脂からレターデーションの均一な液晶基板を得ることは困難であった。

【0003】 この様な問題点を改良するために、特開平 5-61226 号公報には吸水性が 0.05 重量%以下の水添熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるシートを液晶基板として用いることが、提案されている。また、偏光フィルムは、入射光を互いに直交する 2 つの偏光成分に分離し、その一方のみを通過させ、他の成分を吸収または分散させる機能を有している。この偏光フィルムとしては、ポリビニルアルコール等のフィルムを一定方向に分子配列させ、これにポリ沃素、色素等の二色性物質を吸着させたものが用いられている。しかし、これらの偏光膜は、透過軸方向に対する機械的強度が弱く、しかも熱や水分による収縮といった問題点があり、通常保護層が設けられている。保護層としては、低複屈折、耐熱性、低吸湿性、機械強度、表面平滑性、高解像度、粘着剤との密着性等の性能が要求される。従来、保護層としては TAC (トリアセチルセルロース) 製フィルムが用いられているが、TAC フィルムは高温高湿下での耐久性、耐熱性、機械的強度、複屈折、粘着剤との密着性に劣るという問題点があった。このような問題点を改良するために、25 μm のシートで吸水性が 0.05 重量%以下の水添熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるシートを TAC の代わりに用いることが特開平 5-21282 号公報に提案されている。これらの特許公報には、ポリカーボネートのごとく吸水性が高いと吸水することによってレターデーションが変化するため好ましくないと言及され、ノルボルネン系樹脂は、この吸水率が 0.05 % 以下のものが容易に得られるとされている。ノルボルネン系樹脂は、広い範囲の構成からなり、全ての樹脂が吸水率 0.05 % となるとは限らない。吸水率を 0.05 % 以下とするためには、ノルボルネン系樹脂は炭素と水素のみからなる通称ポリオレフィンか、ハロゲンの一部を含む構成でのみ達成される。このような樹脂からなる液晶基板および偏光膜保護層は、液晶ディスプレイを構成する他のフィルム、例えば位相板や偏光子などに粘着または接着されて用いた場合、密着性が不十分のためにフィルム間に水分などが侵入することによって、液晶ディスプレイの性能が著しく劣化する問題があった。また、ノルボルネン系樹脂はその構造がノルボルネン構造のバルキーさに由来して、透明性及び低複屈折性、低吸湿性などの優れた特性を有しているが、酸素や熱に対する耐久性に劣る問題点があり、この改良のために酸化防止剤の添加が必要となる。酸化防止剤は樹脂に混合されて用いられ、成形品の表面に塗布されて用いられるが、液晶基板や偏光フィルムの保護フィルムの保護膜として用いられる際に、吸水性を低く抑えようとするとノルボルネン系樹脂の構成を炭素原子と水素原子のみか

ら、あるいはこれらにハロゲン原子を含む構成に限定せざるを得ないために、酸化防止剤との相溶性が不十分となり、そのために多量に添加すると透明性が低下したり、表面にブリードしてくるなどの問題があり、実質的に耐久性に優れたものを得ることが困難であった。

【0004】

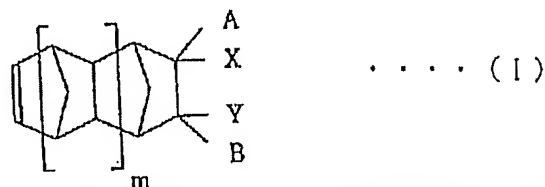
【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れ、しかもレターデーションの均一性に優れ、液晶ディスプレイを構成する他のフィルムとの粘着性または接着性における密着性や酸化防止剤などの相溶性にも優れるので、耐久性に優れた液晶ディスプレイを与える液晶基板および偏光フィルムを与えるものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明には、下記一般式1で表される少なくとも一種のノルボルネン誘導体よりなる単量体（以下、「特定単量体」という）もしくはこの単量体と共重合可能な共重合性単量体を開環重合して得られる官能基を有する重合体またはその水素添加物（以下、これらを「特定重合体」という）からなる液晶基板および偏光フィルムを提供するものである。

【0006】

【化2】



【0007】（式中、AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子または一価の有機基であって、XおよびYの少なくとも一つは水素原子および炭化水素基以外の極性を有する基を示し、mは0または1である。）

【0008】特定単量体のうち、極性基が特に式 $(CH_2)_nCOOR$ で表される特定の極性基である特定単量体は、得られる開環重合体の水素添加物が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。上記の特定の極性基に係る式において、Rは炭素原子数1～12の炭化水素基、好ましくはアルキル基である。また、nは通常、0～5であるがnの値が小さいものほど、得られる開環重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である特定単量体は、その合成が容易である点で、また、得られる開環重合体がガラス転移温度の高いものとなる点で好ましい。さらに、前記一般式1においてAまたはBがアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特に、このアルキル基が、上記の式 $(CH_2)_nCOOR$ で表される特定の極性基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが好ましい。また、一般式1においてmが1である特定単量体は、ガラス転移温度の高い開環重合体が得られる点で好ましい。

【0009】一般式1で表される特定単量体の具体例として、

5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.

1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシn-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシn-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシn-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシイソプロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシn-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンなどを挙げることができる。これらのうち、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンは、これを開環重合させて得られる重合体が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。上記の特定単量体は必ずしも単独で用いる必要はなく、2種以上を用いて開環共重合反応を行うこともできる。

【0010】〈共重合性単量体〉本発明において特定重合体は、上記の特定単量体を単独で開環重合させたものであっても良いが、当該特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させた物であっても良い。この場合に使用することのできる共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-3-ドデセン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。更に、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。そして、この場合に得られる開環共重合体の水素添加物は、耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

【0011】〈重合触媒〉本発明において、開環重合反応はメタセシス触媒の存在下に行われる。このメタセシス触媒は、(a)W、MoおよびReの化合物から選ば

れた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表 I A 族元素 (例えば Li、Na、K など)、I I A 族元素 (例えば Mg、Ca など)、I I B 族元素 (例えば Zn、Cd、Hg など)、I I I A 族元素 (例えば B、Al など)、I V A 族元素 (例えば Si、Sn、Pb など) あるいは I V B 族元素 (例えば Ti、Zr など) の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。またこの場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤 (c) が添加されたものであってもよい。(a) 成分として適当な W、Mo あるいは Re の化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ など特開平 1-240517 号公報に記載の化合物を挙げることができる。(b) 成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $(C_2H_5)AlCl_{1.2}$ 、メチルアルモキサン、 LiH など特開平 1-240517 号公報に記載の化合物を挙げることができる。添加剤である (c) 成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、更に特開平 1-240517 号公報に示される化合物を使用することができる。

【0012】<開環重合反応用溶媒>開環重合反応において用いられる溶媒 (分子量調節剤溶液を構成する溶媒、特定単量体および/またはメタセシス触媒の溶媒) としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン、アリールなどの化合物、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸 i s o-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができる。これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体 (重量比)」が、通常 1：1~10：1 となる量とされ、好ましくは 1：1~5：1 となる量とされる。本発明で用いられる環状オレフィン系重合体の分子量は固有粘度 (η_{inh}) で 0.2~5.0 の範囲のものが好適である。

【0013】<水素添加触媒>以上のようにして得られる開環重合体は、水素添加触媒を用いて水素添加できる。不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カ

ーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。ここで、水素添加率は、通常 50%以上、好ましくは 70%以上、更に好ましくは 90%以上である。上記のごとく得られる開環重合体または水添物の 23℃における飽和吸水率は、0.1~1 重量%の範囲にあることが好ましい。飽和吸水率が 0.1 重量%未満では得られる液晶基板や偏光フィルムと位相板などの他のフィルムとの密着性に劣り、使用途中剥離が発生するおそれがある。また、酸化防止剤などを相溶性にも欠けたものとなるため、多量に添加する透明性が損なわれたり、表面にブリードしたりするなどの問題も出やすい。飽和吸水率が 1 重量%を超えると、液晶基板や偏光フィルムの耐湿性が劣ったものとなるため、吸水によるレターデーションのバラツキが大きくなりやすく、光学的に均一な液晶基板や偏光フィルムを得にくくなる。なお、本発明において飽和吸水率が ASTM D570 に従い、23℃で 1 週間浸漬して増加重量を測定することにより得た。本発明において、熱可塑性ノルボルネン系樹脂のノルボルナン骨格における置換基がすべて水素原子あるいは炭化水素基のような非極性であると、吸水率が 0.1 重量%未満となり密着性や酸化防止剤の相溶性に劣るものとなる。また、上記一般式 I において A、B、X および Y のすべてが極性基であると吸水率が 1 重量%を超えた大きなものとなることがある。従って、本発明においては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の置換基を、樹脂の飽和吸水率が上記範囲内となるように選択することが好ましい。

【0014】本発明において特定重合体には、公知の酸化防止剤、例えば 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 1, 3-トリリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、ステアリル- β -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-tert-ブ

チルー5, 5'-ジエチルフェニルメタン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチルー2-(β -(3-*t*-ブチルー4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]、2, 4, 8, 10-テトラオキシピロ[5, 5]ウンデカン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルー4-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト；紫外線吸収剤、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどを添加することによって安定化することができる。また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。これらの酸化防止剤の添加量は、特定重合体100重量部に対して、通常、0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部である。酸化防止剤の使用量が少なすぎる場合には耐久性の改良効果が不十分であり、多すぎる場合には成形表面かたブリードしたり、透明性が低下する等の問題点が生じ好ましくない。

【0015】本発明の液晶基板は射出成形、押出成形、圧縮成形法、溶液流延法等の方法により成形することができる本発明の液晶基板の厚さは、通常、5~500 μ m、好ましくは10~300 μ m、さらに好ましくは25~200 μ mである。液晶基板の厚さムラは全面で \pm 50 μ m以下、Rmax値が0.2 μ m以下、好ましくは厚さムラが全面で \pm 25 μ m以下、Rmax値が0.1 μ m以下、特に好ましくは厚さムラが全面で \pm 20 μ m以下、Rmax値が0.08 μ m以下である。厚さムラが大きい、または表面平滑性に劣る場合には液晶ディスプレイの画面の歪みが生じる。

【0016】本発明の偏光フィルムの保護層は、特定重合体を溶液流延法および熔融成形法により得たフィルム、シートよりなる。溶液流延法では特開平5-148413記載の方法によりフィルム、シートを作製することができる。熔融成形法では特開平4-59218号公報記載の押出成形法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法により作製することができるが、熔融成形法のなかでは熔融押出法が好ましい。特定重合体からなる保護層の厚さは、通常、5~500 μ m、好ましくは10~300 μ m、さらに好ましくは20~200 μ mである。偏光フィルムの偏光膜に特定重合体からなる保護層を積層するには、粘着剤や接着剤を用いることができる。これらの粘着剤、接着剤としては、透明性に優れたものが好ましく、具体例としては天然ゴム、合成ゴム、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー、ポリビニルエーテル、アクリル系、変性ポリオレフィン系、およびこれらにイソシアナート等の硬化剤を添加した硬化型粘着剤、ポリウレタン系樹脂溶液とポリイソシアナート系樹脂溶液を

混合するドライラミネート用接着剤、合成ゴム系接着剤、エポキシ系接着剤等が挙げられる。

【0017】本発明で使用する偏光膜は、偏光子としての機能を有するものであれば、特に限定されない。例えば、PVA・ヨウ素系偏光膜、PVA系フィルムに二色性染料を吸着配向させた染料系偏光膜、また、PVA系フィルムより脱水反応を誘起させたり、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸反応により、ポリエンを形成させたポリエン系偏光膜、分子内にカチオン基を含有する変性PVAからなるPVA系フィルムの表面および/または内部に二色性染料を有する偏光膜などが挙げられる。偏光膜の製造方法も特に限定されない。例えば、PVA系フィルムを延伸後ヨウ素イオンを吸着させる方法、PVA系フィルムを二色性染料による染色後延伸する方法、PVA系フィルムを延伸後二色性染料で染色する方法、二色性染料をPVA系フィルムに印刷後延伸する方法、PVA系フィルムを延伸後二色性染料を印刷する方法などの公知の方法が挙げられる。より具体的には、ヨウ素をヨウ化カリウム溶液に溶解して、高次のヨウ素イオンを作り、このイオンをPVAフィルムに吸着させて延伸し、次いで1~4重量%ホウ酸水溶液に浴温度30~40 $^{\circ}$ Cで浸漬して偏光膜を製造する方法、あるいはPVAフィルムを同様にホウ酸処理して一軸方向に3~7倍程度延伸し、0.05~5重量%の二色性染料水溶液に浴温度30~40 $^{\circ}$ Cで浸漬して染料を吸着し、80~100 $^{\circ}$ Cで乾燥して熱固定して偏光膜を製造する方法などがある。

【0018】本発明の液晶基板および偏光フィルムは、レターデーシンのバラツキが小さいことが望ましく、波長633nmにおけるレターデーシンのバラツキが \pm 20%以下であることが好ましい。レターデーシンのバラツキが \pm 20%の範囲外であると、光学的に均一な液晶基板および偏光フィルムとは言い難くなり、液晶ディスプレイに用いた場合、ディスプレイの画像が歪んだりするなど良好な表示性能が得られにくい。本発明においてレターデーシン値は、溝尻光学製エリプソメーターDVA-36LSを用いて波長633nmの光で測定した値である。本発明の液晶基板および偏光フィルムは、公知の透明電極層、液晶配向層、ガスバリア膜、位相板などを積層し、液晶ディスプレイとして用いられる。2枚の液晶基板間の液晶を封入する空間を設けるためのスペーサーを積層してもよい。また、酸素の透過による劣化をより小さくし耐久性をあげる等の目的のために、液晶基板と透明電極層の間、または基板と透明電極の接着面の反対側にポリビニリデンクロリド、ポリビニルアルコール等のガスバリア性材料を積層することが好ましい。さらに液晶基板の耐傷性および耐熱性を向上させる目的で、ガスバリア層の上にハードコート層が積層されていてもよい。ハードコート剤としては、有機シリコン系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹

脂などの有機ハードコート材料、または二酸化ケイ素などの無機系ハードコート材料を用いることができる。このうち、有機シリコン系樹脂、アクリル樹脂などのハードコート材料が好ましい。有機シリコン系樹脂の中には、各種官能基を持ったものが使用されるが、エポキシ基を持ったものが好ましい。透明電極層は透明導電層からなり、該導電層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、金属溶射法、金属メッキ法、化学蒸着法、スプレー法などが採用される。これらのうち、スパッタリング法、真空蒸着法は特に好ましい。透明導電層を形成するための素材としては、Sn、In、Ti、Pb、Au、Pt、Ag等の金属、またはそれらの酸化物が一般的に使用され、金属単体を上記の方法で基板上に形成したときは、必要に応じてその後酸化することもできる。当初から酸化物層として付着形成させる方法もあるが、最初は金属単体または低級酸化物の形態で被膜を形成し、しかるのち、加熱酸化、陽極酸化あるいは液相酸化等の酸化処理を施して透明化することもできる。本発明の液晶基板、偏光フィルムおよび位相板は組合せてもよく、それぞれ単独で用いてもよい。本発明の液晶基板および偏光フィルムの少なくとも一つを用いた液晶ディスプレイは携帯電話、デジタル情報端末、ポケットベル、ナビゲーション、液晶モニター、調光パネル、OA機器用ディスプレイ、AV機器用ディスプレイ等に用いることができる。

【0019】

【実施例】なお、実施例においては「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示す。以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって制限されるものではない。

【0020】合成例1

特定単量体として8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 250部と分子量調節剤である1-ヘキセン 18部とトルエン750部を、窒素置換した反応容器に仕込み、60℃に加熱した。これに、重合触媒であるトリエチルアルミニウム(1.5モル/l)のトルエン溶液 0.62部と、t-ブタノールおよびメタノールでWCl₆を変性し、t-ブタノールとメタノールおよびタングステンのモル比が0.35:0.3:1とされたWCl₆溶液(濃度0.05モル/l) 3.7部を加え、80℃で3時間加熱攪拌して、重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、重合体の固有粘度(η_{inh})は0.65であった。得られた重合体溶液Aの4000部をオートクレーブに入れ、これにRuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃の0.48部を加え、水素ガス圧を100Kg/cm²、反応温度165℃の条件で3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。得られた反応溶液を冷却した後、水素ガスを放圧し、水素添加重合体溶液を得た。この水素添加重合体溶

液を大量のメタノール中で凝固させた後、乾燥させ、特定重合体を得た。この重合体の水添率は実質上100%であり、ガラス転移温度は170℃であった。また、23℃における飽和吸水率は0.4%であった。

【0021】合成例2

6-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレンに、重合触媒としてトリエチルアルミニウムの15%シクロヘキサン溶液10部、トリエチルアミン5部、および四塩化チタンの20%シクロヘキサン溶液10部を添加して、シクロヘキサン中で開環重合し、得られた開環重合体をニッケル触媒で水素添加してポリマー溶液を得た。この水素添加重合体溶液をイソプロピルアルコール中で凝固させ、乾燥し、粉末状の重合体を得た。この重合体の数平均分子量は45000、水素添加率は99.9%以上、ガラス転移温度は142℃であった。また、23℃における飽和吸水率は0.01%であった。

【0022】実施例1

合成例1で得られた特定重合体100部をトルエン700部に溶解し、これにステアリル- β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを1部、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトを0.1部添加して重合体溶液を調製し、この重合体溶液から溶液流延法により厚さ80 μ mのフィルムを作製した。このフィルムの波長633nmにおけるレターデーションのバラツキは $\pm 5\%$ であった。得られたフィルムに、水/アルコール(50/50重量比)を溶剤成分とするイオン高分子錯体(東洋曹達製トヨバイン210K)からなるアンカー剤溶液を塗布し、90℃で5分間乾燥して、水系アンカーコート層を形成させた。この水系アンカーコート層の上に、ウレタン系接着剤(武田薬品工業製タケラックA-371)と硬化剤(武田薬品工業製タケネートA-10)からなる接着剤層を形成させた。さらに、この接着剤層の上に、エチレンビニルアルコール共重合体/2色性染料系偏光膜を重ね、80℃、圧力3kg/cm²で熱圧して積層一体化した。次いで、この偏光膜面に、酸化インジウム/酸化スズ(重量比95:5)からなるターゲットを用いて透明導電層をスパッタリング法により形成させた。これにより、透明電極/偏光膜/接着剤層/水系アンカーコート層/基板層からなる積層構造を有する液晶表示パネルが得られた。この積層体の基板層と偏光膜層の密着性は良好で剥離は全く認められなかった。また、80℃、90%相対湿度の条件で耐久試験を行ったところ、1000時間の段階でこの積層体に異常は認められず、耐久性は良好であった。

【0023】実施例2

合成例1で得た特定重合体100部にステアリル- β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)を1部、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホ

スファイトを0.1部添加して280℃の樹脂温度で溶融押し出しを行い、厚さ80μmのフィルムを作製した。このフィルム波長633nmにおけるレターデーションのバラツキは±8%であった。このフィルムに、実施例1と同様に水系アンカーコート層、接着剤層、偏光膜、透明導電層を順次積層して液晶パネルを得た。この積層体の基板層と偏光膜層の密着性は良好で剥離は全く認められなかった。また、80℃、90%相対湿度の条件で耐久試験を行ったところ、1000時間の段階でこの積層体に異常は認められず、耐久性は良好であった。

比較例1

実施例1において、合成例1で得られた特定重合体を合成例2で得た重合体に代え、ステアリルβ-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートの使用量を0.1部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトの使用量を0.01部とした以外は、実施例1と同様にして厚さ80μmのフィルムを作製し、透明電極/偏光膜/接着剤層/水系アンカーコート層/基板層からなる積層構造を有する液晶表示パネルを作製した。この積層体の基板層と偏光膜層の密着性を調べたところ一部に剥離が認められた。また、80℃、90%相対湿度の条件で1000時間耐久試験を行ったところ、積層体の全面に曇りまたは剥離も著しくなった。

【0024】実施例3

(a) 偏光膜の製造

厚さ50μmのポリビニルアルコールフィルムを沃素5.0g、ヨウ化カリウム250g、ほう酸10g、水1000gからなる40℃の溶に浸漬しながら約5分間で4倍まで一軸延伸した。得られたフィルムを緊張を保ちながらアルコールで表面を洗浄後風乾し、偏光膜を得た。

(b) 保護膜の製造

合成例1で得られた特定重合体100部をトルエン70部に溶解し、これにステアリルβ-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを1部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを0.1部添加して重合体溶液を調製し、この重合体溶液から溶液流延法により厚さ80μmのフィルムを作製した。この波長633nmにおけるレターデーションのバラツキは±5%であった。

(c) 偏光フィルムの製造

上記(a)で作製したポリビニルアルコール製偏光膜にn-ブチルアクリレート90重量%、エチルアクリレート7重量%、アクリル酸3重量%からなるアクリル系樹脂100部とトリレンジイソシアナート(3モル)のトリメチロールプロパン(1モル)付加物の75重量%酢酸エチル溶液2部からなる架橋剤を混合して得られた粘着剤を用いて上記(b)で作成した保護膜を積層した。この積層体の両膜の密着性は良好で剥離は認められな

った。また、80℃、90%の相対湿度での耐久試験を行ったところ、1000時間の段階で偏光フィルムに異常は認められず耐久性は良好であった。

【0025】実施例4

合成例1で得た特定重合体100部にステアリルβ-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)を1部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトを0.1部添加して280℃の樹脂温度で溶融押し出しすることにより得た厚さ80μm、レターデーションのバラツキが±8%のフィルムを用いたほかは、実施例3と同様にして偏光膜と積層して偏光フィルムを作成した。この積層体の両膜の密着性は良好で剥離は認められなかった。また、80℃、90%の相対湿度での耐久試験を行ったところ、1000時間の段階で偏光フィルムに異常は認められず耐久性は良好であった。

比較例2

実施例1において、合成例1で得られた特定重合体を合成例2で得た重合体に代え、ステアリルβ-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートの使用量を0.1部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトの使用量を0.01部とした以外は、実施例1と同様にして厚さ80μmのフィルムを作製し、偏光膜と積層して偏光フィルムを作成した。この積層体の基板層と偏光膜層の密着性を調べたところ一部に剥離が認められた。また、80℃、90%相対湿度の条件で1000時間耐久試験を行ったところ、積層体の全面が曇り、また剥離も著しくなった。

【0026】

【発明の効果】本発明の液晶基板および偏光フィルムは極性基を有していることが大きな特徴であり、このことにより、保護フィルム、粘着剤、透明電極等との密着性が良好である。また、スパッタリング法で透明導電層を形成させる場合、スパッタリング時の基板温度が高いほど、金属膜の結晶化が進むため、抵抗値の温度依存性が小さくなり、かつ導電性が高くなるため膜厚を薄くできるという利点があるが、本発明の基板材料はガラス転移温度が150℃以上と高耐熱性を有するため、基板温度を高く設定することが可能である。さらに、極性基を含有させることによって、多量の酸化防止剤の均一混合が可能となり、耐久性が大幅に改善される。また、機械的強度が向上し、偏光フィルム、透明電極層との密着性にも優れ、耐熱性も大幅に向上させることが可能となる。また、極性基を含有するノルボルネン樹脂とすることで、上述の特徴を付与することが可能となるが、これらと逆相関となる吸湿性は大きくなる。しかしながら、吸湿性は官能基の種類や量を制御することにより、実質的に問題とならない程度の吸水率に抑えることが可能である。本発明の液晶基板および偏光フィルムは表面平滑性に優れていることから、画面の歪みが少なく、また透明性に優れていることから明暗ははっきりとした画像が得

られる。さらに、光弾性係数が小さいため、光学的均一性に優れているため形状が曲面の液晶ディスプレイに使用することも可能である。さらに偏光フィルムは吸湿に

よる偏光度の変化が小さく、耐熱性にも優れるため車載用途にも使用可能である。